

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-198955

(43)Date of publication of application : 06.08.1996

(51)Int.Cl.

C08G 63/06
B29C 55/02
C08J 5/18
// B29K 67:00
B29L 7:00
C08L 67:04

(21)Application number : 07-007694

(22)Date of filing : 20.01.1995

(71)Applicant : MITSUBISHI PLASTICS IND LTD

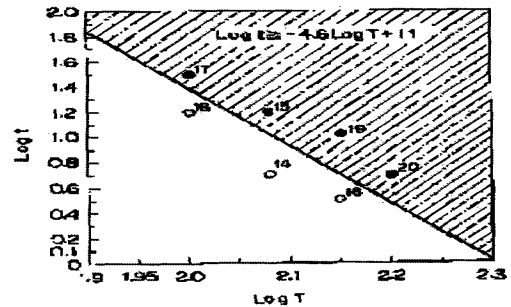
(72)Inventor : TERADA SHIGENORI
TAKAGI JUN

(54) ORIENTED POLYLACTIC ACID FILM AND SHEET AND THEIR PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide an oriented polylactic acid film or sheet having strength and dimensional stability sufficient for ordinary use and provide a process for the production of the film or sheet.

CONSTITUTION: This oriented polylactic acid film or sheet has a planar orientation degree ΔP of $\geq 3.0 \times 10^{-3}$ and satisfies the formulas $(\Delta H_m - \Delta H_c) \geq 20 \text{ J/g}$ and $(\Delta H_m - \Delta H_c) / \Delta H_m \geq 0.75$ wherein ΔH_m is heat of crystal fusion generated by raising the temperature of the film or sheet and ΔH_c is heat of crystallization generated by the crystallization during temperature increase. The film or sheet is produced by heat-treating a film or sheet of a polylactic acid polymer having a planar orientation degree ΔP of $\geq 3.0 \times 10^{-3}$ under conditions to satisfy (1) the heat-treatment temperature $T(^{\circ}\text{C})$ is between 70°C and the melting point T_m of the polymer and (2) the heat-treatment period $t(\text{sec})$ satisfies the formula $\text{Log}(t) \geq -4.6 \text{Log}(T) + 11$. The shrinkage of the film or sheet at 80°C is $\leq 3\%$.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 16.05.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3391593

[Date of registration] 24.01.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right] 02.03.2005

(51) Int.Cl. ⁴	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 63/06	N L P			
B 2 9 C 55/02		7639-4 F		
C 0 8 J 5/18	C F D			
// B 2 9 K 67:00				
B 2 9 L 7:00				

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 9 頁) 最終頁に続く

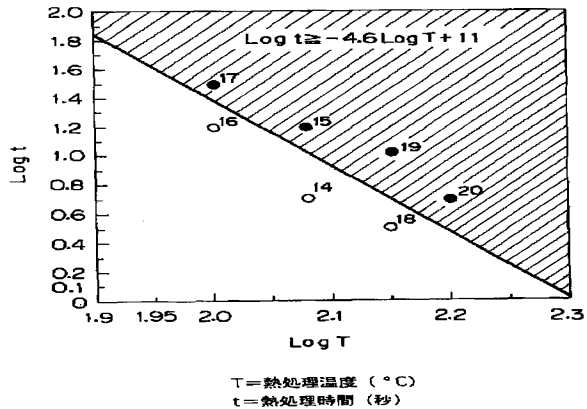
(21) 出願番号	特願平7-7694	(71) 出願人	000006172 三菱樹脂株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号
(22) 出願日	平成7年(1995)1月20日	(72) 発明者	寺田 滋憲 滋賀県長浜市三ツ矢町5番8号 三菱樹脂 株式会社長浜工場内
		(72) 発明者	高木 潤 滋賀県長浜市三ツ矢町5番8号 三菱樹脂 株式会社長浜工場内
		(74) 代理人	弁理士 谷 義一 (外1名)

(54) 【発明の名称】 配向ポリ乳酸系フィルムおよびシートならびにそれらの製造方法

(57) 【要約】

【目的】 通常の使用時に支障のない強度、寸法安定性をもつ配向ポリ乳酸系フィルム・シートおよびそれらの製造方法を提供すること。

【構成】 面配向度 ΔP が 3.0×10^{-3} 以上であるポリ乳酸系重合体のフィルムまたはシートを ①熱処理温度 T (°C) が、 $70^\circ\text{C} \sim$ (重合体の融点 T_m) の範囲内、②熱処理時間 t (秒) が、 $\text{Log } t \geq -4.6 \text{Log } T + 11$ を満足する条件を満足する条件で熱処理して、面配向度 ΔP が 3.0×10^{-3} 以上であり、フィルムまたはシートを昇温したときの結晶熱融解熱量 ΔH_m と昇温中の結晶化により発生する結晶化熱量 ΔH_c との差 ($\Delta H_m - \Delta H_c$) が 20 J/g 以上で、かつ ($\Delta H_m - \Delta H_c$) / ΔH_m が 0.75 以上である配向ポリ乳酸系フィルム・シートとする。このフィルム・シートは 80°C での収縮率が 3% 以下である。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 面配向度 ΔP が 3.0×10^{-3} 以上であり、フィルムまたはシートを昇温したときの結晶融解熱量 ΔH_m と昇温中の結晶化により発生する結晶化熱量 ΔH_c との差 $(\Delta H_m - \Delta H_c)$ が 20 J/g 以上で、かつ $(\Delta H_m - \Delta H_c) / \Delta H_m$ が 0.75 以上であることを特徴とする配向ポリ乳酸系フィルムまたはシート。

【請求項 2】 乳酸が、L-乳酸または D-乳酸、もしくはそれらの混合物であり、その割合が $100:0 \sim 94:6$ の範囲内または $0:100 \sim 6:94$ の範囲内にある共重合体あるいはこれらの混合物からなることを特徴とする請求項 1 記載の配向ポリ乳酸系フィルムまたはシート。

【請求項 3】 面配向度 ΔP が 3.0×10^{-3} 以上であるポリ乳酸系重合体のフィルムまたはシートを
①熱処理温度 T ($^{\circ}\text{C}$) が、 $70^{\circ}\text{C} \sim$ (重合体の融点 T_m) の範囲内、

②熱処理時間 t (秒) が、 $\log t \geq -4.6 \log T + 11$ を満足する条件で熱処理することとを特徴とする請求項 1 記載の配向ポリ乳酸系フィルムまたはシートの製造方法。

【請求項 4】 乳酸が、L-乳酸または D-乳酸、もしくはそれらの混合物であり、その割合が $100:0 \sim 94:6$ の範囲内または $0:100 \sim 6:94$ の範囲内にある共重合体あるいはこれらの混合物からなることを特徴とする請求項 3 記載の配向ポリ乳酸系フィルムまたはシートの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 この発明は、ポリ乳酸系重合体からなるフィルムおよびシートならびにそれらの製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 現在、透明性に優れ、機械的強度の高い材料としてポリエチレンテレフタレート延伸フィルムまたはポリプロピレン系延伸フィルム等が知られている。このフィルムは、その結晶性のため熱処理することで寸法安定性が付与できる一方で、共重合により結晶化度を低下させたり、延伸・熱処理条件を選定することで収縮フィルムとしても用いられている。これらのフィルムが包装分野に用いられる割合も高い。しかしながら、これらのプラスチック製フィルムは化学的、生物的に安定なため自然環境中に散乱した場合、分解せず、鳥獣類・魚類の生活環境を汚染する。また、ゴミとして回収され埋め立てられてもほとんど分解せずに残留し、埋立地の寿命を短くする等の不都合があった。

【0003】 そこで、これらの問題を生じない分解性重合体から成る材料が要求されており、実際多くの研究・開発がなされている。その一例として、ポリ乳酸がある。ポリ乳酸は土壤中または水中において自然に加水分

解が進行し、土中または水中に原形が残らず、次いで微生物により無害な分解物となることが知られている。

【0004】 しかし、ポリ乳酸からなるフィルム・シートはそのままでは伸びの低い、もろい材料である。ポリ乳酸重合体を延伸・配向させることで強度度が向上し、もろさが改良されることが知られているが、そのままではガラス転移点以上での雰囲気下では寸法安定性に乏しく、用途によっては使用範囲を制限せざるを得なかった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は通常の使用時に支障の無い強度、寸法安定性をもつ配向ポリ乳酸系フィルムまたはシートならびにそれらの製造方法を提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者は上記目的のため、鋭意検討の結果、ポリ乳酸系重合体からなり、面配向度 ΔP が 3.0×10^{-3} 以上であるフィルムやシート等の成形体を熱処理し、フィルム・シートを昇温したときの結晶融解熱量 ΔH_m と昇温中の結晶化により発生する結晶化熱量 ΔH_c との差 $(\Delta H_m - \Delta H_c)$ が 20 J/g 以上で、かつ $(\Delta H_m - \Delta H_c) / \Delta H_m$ が 0.75 以上である場合に、 80°C での収縮率が多くとも 3% 以内になることを見出した。

【0007】 さらに、本発明者は上記目的のため、鋭意検討の結果、ポリ乳酸系重合体からなり、面配向度 ΔP が 3.0×10^{-3} 以上あるフィルムやシート等の成形体を、①熱処理温度 T ($^{\circ}\text{C}$) が、 $70^{\circ}\text{C} \sim$ (重合体の融点 T_m) の範囲内、②熱処理時間 t (秒) が、 $\log t \geq -4.6 \log T + 11$ を満足させる条件で熱処理することで 80°C での収縮率が 3% 以内になることを見出し、本発明を完成させた。

【0008】 すなわち、本発明の第 1 の解決手段に従う配向ポリ乳酸系フィルムまたはシートは面配向度 ΔP が 3.0×10^{-3} 以上であり、フィルムまたはシートを昇温したときの結晶融解熱量 ΔH_m と昇温中の結晶化により発生する結晶化熱量 ΔH_c との差 $(\Delta H_m - \Delta H_c)$ が 20 J/g 以上で、かつ $(\Delta H_m - \Delta H_c) / \Delta H_m$ が 0.75 以上であることを特徴とする。

【0009】 本発明の第 2 の解決手段に従う配向ポリ乳酸系フィルムまたはシートは上述した第 1 の解決手段に従うフィルムまたはシートにおいて、乳酸が、L-乳酸または D-乳酸、もしくはそれらの混合物であり、その割合が $100:0 \sim 94:6$ の範囲内または $0:100 \sim 6:94$ の範囲内にある共重合体あるいはこれらの混合物からなることを特徴とする。

【0010】 本発明の第 3 の解決手段に従う配向ポリ乳酸系フィルムまたはシートの製造方法は面配向度 ΔP が 3.0×10^{-3} 以上であるポリ乳酸系重合体のフィルムまたはシートを

①熱処理温度 T (°C) が、 $70^{\circ}\text{C} \sim$ (重合体の融点 T_m) の範囲内、

②熱処理時間 t (秒) が、 $\log t \geq -4.6 \log T + 11$ を満足する条件で熱処理することと特徴とする。

【0011】本発明の第4の解決手段に従う配向ポリ乳酸系フィルムまたはシートの製造方法は前記第3の解決手段に従う方法において、乳酸が、L-乳酸またはD-乳酸、もしくはそれらの混合物であり、その割合が100:0~94:6の範囲内または0:100~6:94の範囲内にある重合体あるいはこれらの混合体からなることを特徴とする。

【0012】以下、本発明を詳しく説明する。

【0013】本発明でフィルム・シートの製造に用いられるポリ乳酸系重合体とは、ポリ乳酸または乳酸と他のヒドロキシカルボン酸との共重合体、もしくはこれらの混合物であり、本発明の効果を阻害しない範囲で他の高分子材料が混入されても構わない。また、成形加工性、フィルム物性を調整する目的で、可塑剤、滑剤、無機フィラー、紫外線吸収剤などの添加剤、改質剤を添加することも可能である。

【0014】乳酸としては、L-乳酸、D-乳酸が挙げられる。他のヒドロキシカルボン酸としては、グリコール酸、3-ヒドロキシ酪酸、4-ヒドロキシ酪酸、3-ヒドロキシ吉草酸、4-ヒドロキシ吉草酸、6-ヒドロキシカプロン酸などが代表的に挙げられる。

【0015】これらの重合法としては、縮合重合法、開環重合法など公知のいずれの方法を採用することも可能であり、さらには、分子量増大を目的として少量の鎖延長剤、例えば、ジイソシアネート化合物、エポキシ化合物、酸無水物などを使用しても構わない。重合体の重量平均分子量としては、5万から100万が好ましく、かかる範囲を下まわると実用物性がほとんど発現されず、上まわる場合には、熔融粘度が高くなりすぎ成形加工性に劣る。

【0016】本発明におけるポリ乳酸系フィルム・シートは、これらの重合体を押出法、カレンダー法、プレス法などの一般的な溶融成形法により、平面状または円筒状の未延伸シートまたはシート状溶融体にし、次いで、これをロール法、テンター法、チューブラ法、インフレーション法などにより延伸することによって得られる。

【0017】未延伸フィルム・シートの製膜条件について説明する。ポリ乳酸系重合体を十分に乾燥し、水分を除去したのち押出機で溶融する。溶融温度は組成によって変化するので、それに対応して適宜選択することが好ましい。実際には 140°C から 250°C の温度範囲が通常選ばれる。この溶融されたポリ乳酸系重合体をフィルム・シート状に成形する。シートの厚さは通常 $5\mu\text{m} \sim 500\mu\text{m}$ である。

【0018】フィルム・シート状に溶融成形された重合体は、回転するキャストイングドラム(冷却ドラム)に

接触させて急冷するのが好ましい。キャストイングドラムの温度は 60°C 以下が適当である。これより高いとポリマーがキャストイングドラムに粘着し、引き取れないため、また、結晶化が促進されて、球晶が発達し延伸できなくなるため、上記温度範囲に設定して急冷し実質上非晶性にすることが好ましい。

【0019】延伸方法は1軸延伸もしくは逐次2軸延伸または同時2軸延伸のいずれでもかまわない。上述した未延伸シート・フィルムの延伸において、延伸倍率は縦方向、横方向それぞれ1.5~5倍の範囲で、延伸温度は $50^{\circ}\text{C} \sim 90^{\circ}\text{C}$ の範囲で適宜選定する。未延伸の無配向シート・フィルムでは 1.0×10^{-3} 以下である面配向度 ΔP を、本発明では 3.0×10^{-3} 以上に増大させることが重要である。以下、フィルム・シートの特性等に関しフィルムを例にとって説明するがシートの場合も同様である。

【0020】本発明においては、重合体の組成と成形加工条件との兼ね合いにより、フィルムの面配向度 ΔP と、フィルムの結晶融解熱量と結晶化熱量との差 $(\Delta H_m - \Delta H_c)$ および $(\Delta H_m - \Delta H_c) / \Delta H_m$ とを、それぞれ一定の値以上にすることが最も重要である。

【0021】すなわち、ポリ乳酸系フィルムにおいては、素材が本来有しているところの脆性を ΔP を増大させることにより改良し、 ΔP の上昇に伴い低下する熱寸法安定性を $(\Delta H_m - \Delta H_c)$ と $(\Delta H_m - \Delta H_c) / \Delta H_m$ とをそれぞれ増大させることにより改良できるものである。

【0022】 ΔP は、フィルムの厚み方向に対する面方向の配向度を表し、通常直交3軸方向の屈曲率を測定し以下の式で算出される。

【0023】

【数1】

$$\Delta P = \{(\gamma + \beta) / 2\} - \alpha \quad (\alpha < \beta < \gamma)$$
ここで、 γ 、 β がフィルム面に平行な直交2軸の屈折率、 α はフィルム厚さ方向の屈折率である。

【0024】 ΔP は結晶化度や結晶配向にも依存するが、大きくはフィルム面内の分子配向に依存する。つまり ΔP の増大はフィルム面内、特にフィルムの流れ方向および/またはそれと直交する方向に対し、分子配向を増大させ、フィルムの強度を高め、もろさを改良することにつながる。

【0025】 ΔP を増大させる方法としては、既知のあらゆるフィルム延伸法に加え電場や磁場を利用した分子配向法を採用することもできる。

【0026】しかし、 ΔP が 3.0×10^{-3} 以上となると、フィルムの熱寸法安定性が不良となり、夏の暑い時期にはフィルムが収縮してしまい、フィルムとして使い物にならなくなる。したがって、常温よりもやや高い温度、 50°C 以上の雰囲気下で収縮せず元の形でいられるかは重要であり、好適には 80°C 以上で寸法安定性(例

えば収縮率が 3 % 以内) があれば通常の使用に十分耐えられる。

【0027】 ΔP が 3.0×10^{-3} 以上のポリ乳酸系フィルムにおいては、実用的な熱寸法安定性を得るために、フィルムの $(\Delta H_m - \Delta H_c)$ を 20 J/g 以上、かつ $(\Delta H_m - \Delta H_c) / \Delta H_m$ が 0.75 以上に制御することが重要であり、この条件を満足することで 80°C での収縮率が 3 % 以内に抑えることができる。

【0028】 ΔH_m , ΔH_c は、それぞれ結晶融解熱量、結晶化熱量であり、フィルムサンプルの示差走査熱量測定 (DSC) により求められる。すなわち、 ΔH_m は昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ で昇温したときの全結晶を溶解させるのに必要な熱量であって、重合体の結晶融点付近に現れる結晶融解による吸熱ピークの面積から求められる。また ΔH_c は、昇温過程で生じる結晶化の際に発生する発熱ピークの面積から求められる。

【0029】 ΔH_m は、主に重合体そのものの結晶性に依存し、結晶性が大きい重合体では大きな値を取る。ちなみに L-乳酸または D-乳酸の完全ホモポリマーでは 60 J/g 以上あり、これら 2 種の乳酸の共重合体ではその組成比により ΔH_m は変化する。 ΔH_c は、重合体の結晶性に対するその時のフィルムの結晶化度に関係する指標であり、 ΔH_c が大きいときには、昇温過程でフィルムの結晶化が進行している。すなわち重合体が有する結晶性を基準にフィルムの結晶化度が相対的に低かったことを表す。逆に、 ΔH_c が小さい時は、重合体が有する結晶性を基準にフィルムの結晶化度が相対的に高かったことを表す。

【0030】フィルム・シートの製造方法の面からみると、熱処理して寸法安定性を付与させることはフィルム・シート (以下、単に「フィルム」という) の結晶化度を高めることである。

【0031】つまり、 $(\Delta H_m - \Delta H_c)$ を増大するための 1 つの方向は、結晶性が高い重合体を原料に、結晶化度の比較的高いフィルムをつくることである。フィルムの結晶化度は、重合体の組成に少なからず依存し、比較的高い結晶性の高い重合体を選択することが必要である。ポリ乳酸は、L-乳酸からなる構造単位、D-乳酸からなる構造単位を有し、どちらかの単体 (単独重合体) もしくは混合体 (共重合体) あるいはこれらの混合物からなる。L-乳酸構造単位と D-乳酸構造単位の組成比により結晶性が異なり、結晶性が失われる場合もある。非晶性重合体あるいは結晶性があっても結晶化度が低い重合体では熱処理による寸法安定性が付与できず、条件によっては付与した配向が緩和して強度が大きく低下する場合もある。

【0032】重合体の結晶化度を高めるためには重合体そのものの ΔH_m を 20 J/g 以上にすることが必要である。この場合、L-乳酸と D-乳酸の組成比が $100:0 \sim 94:6$ の範囲内または $0:100 \sim 6:94$

の範囲内にするのが好ましい。すなわち、L-乳酸または D-乳酸の混在率が 6 % を超えると結晶化度が下がりますので、混在率は 6 % 以下が好ましい。

【0033】また、 ΔH_c を低下させるためには、すなわちフィルムの結晶化度を高めるためにはフィルムの成形加工条件を選定することも重要である。

【0034】また、 $(\Delta H_m - \Delta H_c) / \Delta H_m$ が 0.75 以上であることが重要である。この値が 0.75 未満のときは実用的な熱寸法安定性の目安である 80°C での収縮率が 3 % 以内に抑えることができないからである。

【0035】フィルムの成形加工条件としては、 ΔP が 3.0×10^{-3} 以上のポリ乳酸系フィルムにおいては、実用的な熱寸法安定性を得るためには、フィルムの結晶化温度以上で熱処理することが重要である。ただし、フィルムの配向度が高いほど結晶化温度は低下する傾向にあり、配向度によって適宜熱処理温度を選択することができる。少なくとも 70°C 以上で熱処理すれば効果が得られる。しかし、熱処理時間が短ければ寸法安定性付与への効果は低くなる。すなわち、熱処理時間が短かったりすると、 80°C 以上での収縮率を抑えることはできない。両者の相関を考慮して熱処理温度および熱処理時間を選択する必要がある。

【0036】成形加工工程、特にテンター法 2 軸延伸においてフィルムの熱寸法安定性を高めるためには、延伸倍率を上げ配向結晶化を促進し、次いで結晶化温度以上の雰囲気中で熱処理することが有用である。

【0037】ポリ乳酸の場合は ΔP が大きいほど結晶化温度が低下する傾向があり、鋭意検討した結果、①熱処理温度 $T (^\circ\text{C})$ が $70^\circ\text{C} \sim$ (重合体の融点 T_m) の範囲内、②熱処理時間 t (秒) が $\log t \geq -4.6 \log T + 11$ を満足する条件で熱処理することにより 80°C での熱収縮率が 3 % 以下に抑えることができることを見出した。

【0038】例えば、少なくとも 70°C 以上、より好適には $90 \sim 170^\circ\text{C}$ の範囲で 3 秒以上熱処理することで熱寸法安定性が付与できる。この範囲内で熱処理温度が高いほど、また熱処理時間が長いほど熱寸法安定性は向上する。

【0039】

【実施例】以下に実施例を示すが、これらにより本発明は何ら制限を受けるものではない。なお、実施例中に示す測定値は次に示すような条件で測定を行い、算出した。

【0040】(1) ΔP
アッペ屈折計によって直交 3 軸方向の屈折率 (α , β , γ) を測定し、次式で算出した。

【0041】
【数 2】 $\Delta P = \{(\gamma + \beta) / 2\} - \alpha \quad (\alpha < \beta < \gamma)$

γ : フィルム面内に最大屈折率

β : それに直交するフィルム面内方向の屈折率

α : フィルム厚さ方向の屈折率

(2) $\Delta H_m - \Delta H_c$

パーキンエルマー製 DSC-7 を用い、フィルムサンプル 10mg を JIS-K7122 に基づいて、昇温速度 10℃/分 で昇温したときのサーモグラムから結晶融解熱量 ΔH_m と結晶化熱量 ΔH_c を求め、算出した。

【0042】(3) 引張り強度

引張り強度は東洋精機テンシロンII型機を用い、JIS*10

$$\text{収縮率 (\%)} = \frac{(\text{収縮前の寸法}) - (\text{収縮後の寸法})}{(\text{収縮後の寸法})} \times 100$$

【0045】(実験例1) L-乳酸からなる構造単位と D-乳酸からなる構造単位の割合がおおよそ 98 : 2 でガラス転移点 58℃、重量平均分子量 18 万のポリ乳酸を 30mmφ 単軸エクストルーダーにて、200℃で Tダイより押出し、キャストイングロールにて急冷し、厚み 250μm の未延伸シートを得た。このシートの面配向度 ΔP は 0.1 × 10⁻³、長手方向およびその幅方向それぞれの引張り強度は 720 kgf/cm²、700 kgf/cm² であった。

【0046】続いて面配向度 ΔP が 3 × 10⁻³ 以上になるように長手方向にロール延伸、次いで、幅方向にテンターで延伸し、テンター内で熱処理した。延伸条件およびそれに続く熱処理条件を種々変化させ、表 1 に示す No. 1~7 のフィルムサンプルおよび表 2 に示す No. 8~9 のフィルムサンプルを得た。フィルムの流れ速度は 2m/分、延伸・熱処理各ゾーンの通過時間はそれぞれ約 30 秒である。

【0047】次に L-乳酸からなる構造単位と D-乳酸からなる構造単位の割合がおおよそ 96 : 4 でガラス転

* -K7127 に基づいて測定した。引張り強度は 100 mm/分 である。MD はフィルムの流れ方向、TD はフィルムの流れに対し直交する方向を示す。

【0043】(4) 収縮率

フィルムサンプルを MD、TD に沿って 100mm × 100mm に切り出し、80℃の温水バスに 5 分間浸漬した後、縦横の寸法を計り、次式にしたがって各々の収縮率を算出した。

【0044】

【数3】

移点 57℃、重量平均分子量 14 万のポリ乳酸を上記と同様の方法で押出し、続いて延伸・熱処理を行い、表 2 に示す No. 10 および 11 フィルムを得た。なお、延伸・熱処理前のシートの面配向度 ΔP は 0.1 × 10⁻³ 以下、長手方向およびその幅方向それぞれの引張り強度は 650 kgf/cm²、660 kgf/cm² であった。

【0048】同様の方法で、L-乳酸からなる構造単位と D-乳酸からなる構造単位の割合がおおよそ 93 : 7 でガラス転移点 55℃、重量平均分子量 11 万のポリ乳酸を押出し、続いて延伸・熱処理を行い、表 2 に示す No. 12 のフィルムを得た。なお表 2 の No. 13 に示すように 140℃で熱処理をおこなうとメルトフローした。延伸・熱処理前のシートの面配向度 ΔP は 0.1 × 10⁻³ 以下、長手方向およびその幅方向それぞれの引張り強度は 610 kgf/cm² であった。

【0049】

【表1】

20

30

		1	2	3	4	5	6	7
モノマー単位組成 (%)	L 体	98	98	98	98	98	98	98
	D 体	2	2	2	2	2	2	2
縦 延 伸	温(℃)度	70	70	70	70	70	70	70
	倍(倍)率	1.5	1.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
横 延 伸	温(℃)度	75	75	70	70	70	70	70
	倍(倍)率	1.5	1.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
熱処理前の Δ P (×10 ⁻³)		3.4	3.4	10.5	10.5	10.5	10.5	10.5
熱処理温度 (℃)		80	120	—	80	100	160	180
Δ H m - Δ H c (J / g)		22	46	35	38	43	49	溶 融
(Δ H m - Δ H c) / Δ H m		0.43	0.90	0.69	0.73	0.83	0.94	
破断強度 (kgf/cm ²)	M D	880	840	1320	1330	1240	1290	
	T D	850	810	1210	1210	1170	1200	
収 縮 率 (%)	M D	19	1	14	8	2	0	
	T D	27	3	54	21	3	0	
総 合 判 定		×	○	×	×	○	○	×

【0050】

* * 【表2】

		8	9	10	11	12	13
モノマー単位組成 (%)	L 体	98	98	96	96	93	93
	D 体	2	2	4	4	7	7
縦 延 伸	温 (℃) 度	75	75	70	70	65	65
	倍 (倍) 率	2.0	2.0	2.5	2.5	1.5	1.5
横 延 伸	温 (℃) 度	75	75	70	70	70	70
	倍 (倍) 率	3.5	3.5	3.0	3.0	2.0	2.0
熱処理前の Δ P (× 10 ⁻³)		9.9	9.9	8.2	8.2	3.1	3.1
熱処理温度 (℃)		—	120	70	120	80	140
Δ H m - Δ H c (J / g)		32	44	27	35	10	溶 融
(Δ H m - Δ H c) / Δ H m		0.62	0.86	0.68	0.88	0.81	
破断強度 (kgf/cm ²)	M D	1290	1170	920	890	790	
	T D	1600	1450	1210	1180	830	
収 縮 率 (%)	M D	10	1	28	1	29	
	T D	22	1	59	2	48	
総 合 判 定		×	○	×	○	×	×

【0051】表1および表2の結果から明らかとなり、延伸することでフィルムの面配向度 ΔP は 3×10^{-3} 以上になり強度が無延伸シートに比較して向上していることがわかる。しかし、熱処理条件が本発明内の範囲外であるNo. 1, 3, 4および8は、収縮率が高い。

またNo. 7は重合体の融点を越える温度で熱処理をしたため融解した。一方、熱処理条件が本発明の範囲内にあるNo. 2, 5, 6および9は優れた熱寸法安定性を有している。

50 【0052】また、L-乳酸とD-乳酸の割合が本発明

の範囲内であるNo. 11も優れた寸法安定性を示している一方で、同じ組成のNo. 10は、 $(\Delta H_m - \Delta H_c)$ は20 J/g以上であるが、 $(\Delta H_m - \Delta H_c) / \Delta H_m$ は本発明の範囲外にあり、熱収縮率が高くなっていることがわかる。

【0053】No. 12は、L-乳酸とD-乳酸が本発明の範囲外にあり、重合体そのものの結晶性が低く、

$(\Delta H_m - \Delta H_c) / \Delta H_m$ は0.75以上であっても熱収縮率が高いことがわかる。

【0054】(実験例2) L-乳酸からなる構造単位とD-乳酸からなる構造単位の割合がおおよそ98:2でガラス転移点58℃、融点175℃、重量平均分子量18万のポリ乳酸を30mmφ単軸エクストルーダーにて、200℃でTダイより押出し、キャストイングロールにて急冷し、厚み250μmの未延伸シートを得た。このシートの面配向度ΔPは0.1×10⁻³以下、長手方向およびその幅方向それぞれの引張強度は720 kgf/cm²、700 kgf/cm²であった。

【0055】続いて面配向度ΔPが3×10⁻³以上になるように長手方向にロール延伸、次いで、幅方向にテンターで延伸し、テンター内で熱処理を行った。延伸条件およびそれに続く熱処理条件を種々変化させ、表3に示すNo. 14~20のフィルムサンプルおよび表4に示すNo. 21のフィルムサンプルを得た。フィルムの流れ速度は1~20m/分、熱処理ゾーンの通過時間は3~60秒である。ただし、表4に示すNo. 21は延伸後そのままテンター内で60℃、10秒熱処理したフィルムを採取し、固定枠にフィルムを挟み込み、80℃雰囲気中に保持した熱風循環器内で熱処理した。

*

		14	15	16	17	18	19	20
モノマー単位組成 (%)	L 体	98	98	98	98	98	98	98
	D 体	2	2	2	2	2	2	2
縦 延 伸	温 度 (℃)	75	70	70	70	75	70	70
	倍 率 (倍)	1.5	1.5	2.5	2.5	2.0	2.0	2.0
横 延 伸	温 度 (℃)	80	75	70	70	80	75	75
	倍 率 (倍)	1.5	1.5	2.5	2.5	3.5	3.5	3.5
フィルム厚み (μm)		110	105	35	34	32	31	31
熱処理前のΔP (×10 ⁻³)		3.8	3.3	10.4	10.7	10.2	9.9	9.9
熱 処 理	温 度 (℃)	120	120	100	100	140	140	160
	時 間 (秒)	5	15	15	30	3	10	5
収 縮 率 (%)	M D	3	2	3	2	5	1	2
	T D	6	3	7	3	9	2	2
総 合 判 定		×	○	×	○	×	○	○

* 【0056】また、L-乳酸からなる構造単位とD-乳酸からなる構造単位の割合がおおよそ96:4でガラス転移点57℃、融点約152℃、重量平均分子量14万のポリ乳酸を上記と同様の方法で押出し、未延伸フィルムを作成した。続いて延伸・熱処理を行い、表4に示すNo. 22および23のフィルムを得た。なお延伸・熱処理前のシートの面配向度ΔPは0.1×10⁻³以下、長手方向およびその幅方向それぞれの引張強度は650 kgf/cm²、660 kgf/cm²であった。

【0057】同様の方法で、L-乳酸からなる構造単位とD-乳酸からなる構造単位の割合がおおよそ93:7でガラス転移点57℃、融点約125℃で、重量平均分子量11万のポリ乳酸を上記と同様の方法で押出し、未延伸フィルムを作成した。続いて延伸・熱処理を行い、表4に示すNo. 24および25のフィルムを得た。ただし、No. 25は延伸後そのままテンター内で70℃、約13秒熱処理したフィルムを採取し、固定枠にフィルムを挟み込み、80℃雰囲気中に保持した熱風循環器内で熱処理した。なお延伸・熱処理前のシートの面配向度ΔPは0.1×10⁻³以下、長手方向およびその幅方向それぞれの引張強度は610 kgf/cm²、610 kgf/cm²であった。

【0058】なお、表3に示すNo. 14~20のフィルムサンプルについて熱処理時間と温度の関係を図1に示した。斜線部が本発明の範囲であり、No. 15, 17, 19および20が本発明の実施例であり、他が比較例である。

【0059】

【表3】

【0060】

* * 【表4】

		21	22	23	24	25
モノマー単位組成 (%)	L 体	98	96	96	93	93
	D 体	2	4	4	7	7
縦 延 伸	温 度 (°C)	75	70	70	55	65
	倍 率 (倍)	2.5	2.5	2.5	1.5	1.5
横 延 伸	温 度 (°C)	75	70	70	70	70
	倍 率 (倍)	3.5	3.0	3.0	2.0	2.0
フィルム厚み (μm)		26	28	28	50	50
熱処理前の ΔP ($\times 10^{-3}$)		12.0	8.2	8.2	3.1	3.1
熱 処 理	温 度 (°C)	80	120	120	80	80
	時 間 (秒)	120	5	15	30	180
収 縮 率 (%)	M D	1	3	2	29	27
	T D	3	5	3	48	47
総 合 判 定		○	×	○	×	×

【0061】表3および表4の結果から明らかとなり、延伸することでフィルムの面配向度 ΔP は 3×10^{-3} 以上になり強度が無延伸シートに比較して向上していることがわかる。しかし、熱処理条件が本発明の範囲外であるNo. 14, 16および18は、収縮率が比較的高い。一方、熱処理条件が本発明の範囲内にあるNo. 15, 17および19~21は優れた熱寸法安定性を有している。

【0062】また、L-乳酸とD-乳酸の割合が本発明の範囲内であるNo. 23も優れた寸法安定性を示している一方で、同じ組成のNo. 22は、熱処理時間が本発明の範囲外であるため、収縮率が比較的高いことがわかる。

【0063】No. 24および25は熱処理温度・時間は本発明の範囲内であるが、L-乳酸とD-乳酸の割合が本発明の範囲外にあり、熱寸法安定性が不十分である

ことがわかる。

【0064】上記実施例はいずれも、L-乳酸の比率が高い場合を示しているが、D-乳酸の比率が高い場合も同様の結果になる。

【0065】

【発明の効果】本発明の結果、分解性を有するポリ乳酸系重合体から、延伸・熱処理加工し、実用的な強度、熱寸法安定性に優れたフィルム、シートを得ることができる。

【図面の簡単な説明】

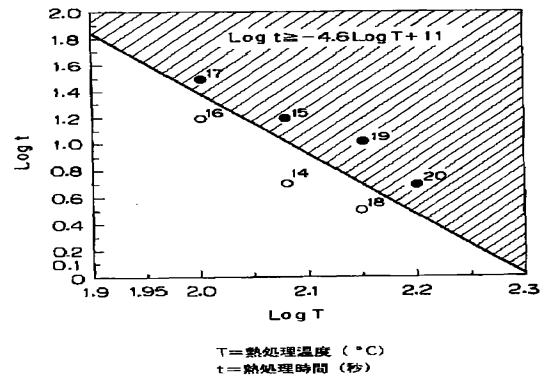
【図1】表3の結果である熱処理時間と温度の関係を表わすグラフである。

【符号の説明】

T 熱処理温度 (°C)

t 熱処理時間 (秒)

【図1】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶
C O 8 L 67:04

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所